

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-357593

(P2002-357593A)

(43)公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 1 N 27/62		G 0 1 N 27/62	F 2 G 0 5 2
1/00	1 0 1	1/00	1 0 1 K
			1 0 1 R
			1 0 1 T
1/22		1/22	J
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願2001-163785(P2001-163785)

(22)出願日 平成13年 5 月31日 (2001. 5. 31)

(71)出願人 000155023

株式会社堀場製作所

京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地

(72)発明者 有田 佳彦

京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地

株式会社堀場製作所内

(74)代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

Fターム(参考) 2G052 AA39 AB27 AD02 AD06 AD22

AD42 BA11 BA14 CA12 CA31

CA35 EA02 EB01 EB11 ED01

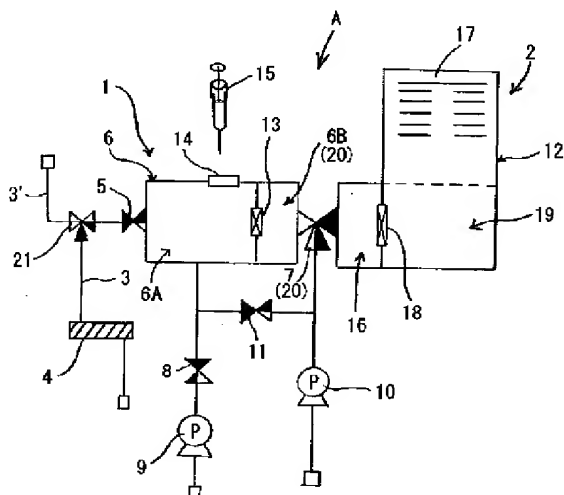
FD16 GA24 JA00 JA07 JA09

(54)【発明の名称】 ガス分析装置

(57)【要約】

【課題】 本発明は、メンブレン利用のガス分析装置に係り、詳しくは、サンプルガスの量が極微量であっても良好な分析を可能とするためのサンプルガスの導入部を実現させる技術を提供する。

【解決手段】 サンプルガス連続供給ライン3'に開閉弁5を介して接続される供給空間6Aと、この供給空間6Aに第1メンブレン13を介して接続される減圧ガス移送空間20と、この減圧ガス移送空間20に第2メンブレン18を介して接続される測定空間19とを設けるとともに、測定空間19のガスに対する質量分析計17を備え、供給空間6Aを、セプタム14を備え、かつ、気密状態の現出が自在なセル室に構成するとともに、セル室6A内にサンプルガスを導入可能せしめるサンプリングポンプ9と、減圧自在な減圧ポンプ10を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 サンプルガスが供給される供給空間と、この供給空間に第1メンブレンを介して接続される減圧ガス移送空間と、この減圧ガス移送空間に第2メンブレンを介して接続される測定空間とを設けるとともに、前記測定空間のガスに対する分析手段を備えてあるガス分析装置であって、前記供給空間を、セプタムを備え、かつ、気密状態の現出が自在なセル室に構成するとともに、前記セル室内を減圧自在な減圧手段を設けてあるガス分析装置。

【請求項2】 前記セル室と、サンプルガス供給経路とに亘って架設される状態の開閉弁を設けてある請求項1に記載のガス分析装置。

【請求項3】 前記セル室を加熱自在な加熱手段を設けてある請求項1又は2に記載のガス分析装置。

【請求項4】 前記分析計が質量分析計である請求項1～3のいずれか1項に記載のガス分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メンブレン利用のガス分析装置に係り、詳しくは、サンプルガスの量が極微量であっても良好な分析を可能とするためのサンプルガスの導入部を実現させる技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メンブレン（膜）によるインターフェース構造の導入部を持つガス分析装置の例として、質量分析装置（MI-MS）がある。従来では図4に示すように、導入部1は、第1と第2の2個のメンブレン31、32により、サンプルガス供給空間（通路）33、減圧ガス移送空間34、及び測定用空間35の3空間に仕切られる構造を採るものが一般的であった。尚、MI-MSは、Membrane・Interface-Mass・Spectrometryの略称である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】質量分析装置は、物質の質量数の違いを利用することによって、試料（サンプルガス）を分離し、物質の分析を行うものであり、そのサンプルガスの導入部に要求される機能として、

① 分析部とサンプルガスとの圧力差（10,000,000,000Pa）の緩和

② 夾雑成分の除去

の2点があるが、従来のメンブレン・インターフェース構造では、導入部にて良好にサンプルガスの分離作動を行うためには、サンプルガスを連続的にサンプルガス供給空間に供給する必要がある。

【0004】従って、サンプルガス供給空間に供給されるサンプルガスが極微量である場合には、導入部が良好に機能することが困難であり、事実上分析が行えないものであった。そして、予めGC（ガス・クロマトグラフ）にサンプルガスを通して混合物を分離してから質量

分析装置に供給すること（質量分析装置とガスクロマトグラフィーとの組み合わせ）により、分析の正確さを高めることも行われるが、装置が大型、高価となり、測定時間も多く必要とされる。

【0005】このような実情に鑑みて本発明は、メンブレン・インターフェース構造の導入部を用いたガス分析装置において、導入部の構造工夫により、サンプルガスの供給量が極微量であっても混合物の分離が行え、良好に分析することができるようにすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】〔構成〕請求項1の構成は、サンプルガスが供給される供給空間と、この供給空間に第1メンブレンを介して接続される減圧ガス移送空間と、この減圧ガス移送空間に第2メンブレンを介して接続される測定空間とから成るサンプル導入部を設けるとともに、測定空間のガスに対する分析手段を備えてあるガス分析装置において、供給空間を、セプタムを備え、かつ、気密状態の現出が自在なセル室に構成するとともに、セル室内を減圧自在な減圧手段を設けてあることを特徴とするものである。

【0007】請求項1の構成によれば、供給空間を、気密状態の現出が自在で、かつ、減圧自在であるとともにセプタムを備えたセル室に構成したので、たとえ、サンプルガスが極微量しかなかったとしても、その微量のサンプルガスをセプタムから確実に供給空間に取り込むことができるとともに、供給空間を減圧することで、取り込まれた微量のサンプルガスを、2組のメンブレンを備えた減圧ガス移送空間を介して容易にその分圧を高めることが可能になり、極少量のサンプルでも分析が可能になる。又、供給空間にはセプタムが装備されているので、シリンジを用いた定容量サンプルガスの供給が可能になる。

【0008】請求項2の構成は、請求項1の構成において、セル室と、サンプルガス供給経路とに亘って架設される状態の開閉弁を設けてあることを特徴とする。

【0009】請求項2の構成によれば、開閉弁を閉じ操作すれば、セプタムから微量のサンプルガスを導入するに適した状態が得られ、開閉弁を開き操作すれば、サンプルガス供給ラインを流れるサンプルガスを連続的に供給空間に導入できる状態が得られる。つまり、1台の分析装置でありながら、サンプルガスの連続測定（連続分析）とバッチ測定（定量分析）とを選択して行うことが可能になる。

【0010】請求項3の構成は、請求項1又は2の構成において、セル室を加熱自在な加熱手段を設けてあることを特徴とするものである。

【0011】請求項3の構成によれば、加熱手段によってセル室を加熱することにより、サンプルガスの導入に伴って吸着されるコンタミ（塵埃）を除くことが可能になる。又、導入されるサンプルガスが高沸点を有する場

10

20

30

40

50

合には、セル室の減圧だけでなく、加熱によっても容易に気化させて加熱導入することができる

請求項4の構成は、請求項1～3の構成において、分析計が質量分析計であることを特徴とするものである。

【0012】請求項4の構成によれば、物質の質量数の違いを利用してサンプルを分離し、物質の分析を行う装置である質量分析装置にを、メンブレンを用いた構造のものとして好適に構成することができる利点がある。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面10に基づいて説明する。

【0014】図1に、ガス分析装置の一例である質量分析装置Aが示されている。この質量分析装置Aは、供給されてくるサンプルガスを導入して分離濃縮する導入部1と、導入部1によって分離濃縮されたサンプルガスの計測や分析を行う分析部2とを備えて構成されている。

【0015】導入部1は、ゼロガスを生成するための生成器4と第1三方弁21とが直列に並ぶ状態で接続されているゼロガス供給ライン3及びサンプルガス供給ライン3'、第1三方弁21からのガスを第1開閉弁5を介して導入可能なセル6、このセル6の下流側端に連結された第2三方弁7、セル6に第2開閉弁8を介して接続されるサンプリングポンプ9、第2三方弁7に接続される減圧ポンプ10、及び、セル6と第2開閉弁8との間の経路と、第2三方弁7と減圧ポンプ10との間の経路とに亘って架設された第3開閉弁11から構成されている。

【0016】セル6は、その内部が第1メンブレン13によって、サンプルガスが供給される供給空間（セル室の一例）6Aと、第2三方弁7が接続される後部空間6Bとに仕切られている。供給空間6Aには第2開閉弁8が連結されるとともに、その上面にはシリンジ15によってサンプルガスを供給空間（サンプルセル）6Aに供給可能とするためのセプタム14が装備されている。

【0017】そして、後部空間6Bと第2三方弁7と後述する前部空間16とによって減圧ガス移送空間20が構成されている。又、セル6の周囲には発熱コイル22を巻回してあり、この発熱コイル22への通電によって供給空間6Aを瞬時に加熱することが可能に構成されている。

【0018】分析部2は、前述の第2三方弁7を介してセル6に接続された機能集合体12で構成されており、この機能集合体12は、第2三方弁7が接続される前部空間16と、質量分析計（分析手段の一例）17と、前部空間16に第2メンブレン18を介して面する測定空間19とを備えて構成されている。尚、測定空間19は、図示しない減圧手段（真空ポンプ）によって高真空に保持されている。

【0019】従って、この質量分析装置Aでは、第1開閉弁5を介して連続的にサンプルガスを供給空間6Aに

供給する状態と、第1開閉弁5を閉じて、シリンジ15を用いてセプタム14から微量のサンプルガスを直接供給空間6Aに供給する状態とが選択自在に構成されている。

【0020】本質量分析装置Aの構造的特徴を以下に列記する。

i. 第1メンブレン13の前段に、供給空間（サンプルセル）6Aなる密閉された微小空間を設けた。

ii. 供給空間6Aを減圧ポンプ（真空ポンプ）10により、減圧できる（真空引きできる）構造とした。

iii. サンプルガスをセプタム14のセプタム口を介して、シリンジ（ガスタイトシリンジ）15にて注入できる構造とした。

iv. 供給空間6Aは加熱コイル（ヒータ）22により瞬時にベークアウトできる構造とした。

v. 第1開閉弁5、11を開けて、従来の連続サンプリングも可能な構造とした。

【0021】次に、本質量分析装置Aにおいてサンプルガスの分析を行う場合における操作手順を、1. シリンジ15を用いた定量（微量）供給の場合と、2. サンプルガス供給ライン3'から導入する連続供給の場合との双方について説明する。

《一定量（微量）供給の場合》図2を参照して説明する。まず、減圧ポンプ10を作動させるとともに第3開閉弁11を開き操作し、（#1）供給空間6Aと後部空間6Bとに粗真空引きを行う（#2）。供給空間6Aの真空度が100Pa程度に減圧される（供給空間6Aに接続された図示しない圧力計や、第2減圧ポンプ10に備えた圧力計等によって判断する）と、第3開閉弁11を閉じ操作する（#3）。

【0022】シリンジ15にてサンプルガスまたはサンプル液を、セプタム14から供給空間6Aに適量注入し、サンプル導入を行う。また、高沸点サンプル（液体）を注入した場合は、沸点低下になり、容易に気化させることが可能である。

【0023】それから、第2三方弁7を開通操作して第1メンブレン13を通過したサンプルガスを前部空間16に導入する（#5）。第2メンブレン18を透過して測定空間19に移動してきたサンプルガスは、この測定空間19においてイオン化され（#6）、質量分析計17によるイオン検出によってマススペクトルが表示される（#7）。

【0024】その後、第2三方弁7を閉じ操作するとともに、第1三方弁21をゼロガスラインとし、第1開閉弁5、及び第2開閉弁8を開きサンプリングポンプ9を作動させ操作してから、加熱コイル22に通電してセル6を高温でベークアップ処理し、クリーニングする（#8）。所定時間の経過後に、第1三方弁21、第1開閉弁5、及び第2開閉弁8を閉じサンプリングポンプ9の作動を停止操作し、かつ、加熱コイル22への通電を止

めてベーキング処理を終了する(＃9)。続いて分析を行う場合には、最初(＃1)に戻る。

《一連続供給の場合》図3を参照して説明する。第1三方弁21からサンプルガスが供給される状態において、先ず、第1開閉弁5と第2開閉弁8とを開き操作し、サンプリングポンプ9及び減圧ポンプ10を作動させる(＃1)。次いで、第2三方弁7を開き操作し、サンプルガスを測定空間19に導入する。そして、測定空間19においてイオン化され(＃3)、質量分析計17

によるイオン検出によってマススペクトルが表示される(＃4)点に関しては、定量(微量)供給の場合と同じである。

【0025】それから、第2三方弁7を閉じ操作し、かつ、第1三方弁21をゼロガスラインとし操作してから、加熱コイル22に通電してセル6を高温(120℃)でベーキング処理する(＃5)。所定時間の経過後に、加熱コイル22への通電を止めてベーキング処理を終了するとともに、サンプリングポンプ9を停止させる(＃6)。続いて分析を行う場合には、最初(＃1)に戻る。

【0026】〔別実施形態〕定量(微量)供給の場合において、サンプル(液体)が高沸点の場合には、発熱コイル22に通電して供給空間6Aを加熱することにより、容易に加熱気化することができる。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるガス分析装置によれば、次のような利点が得られた。

▲ サンプルガスが極微量であっても良好にMI-MS分析(質量分析)が行えるようになった。

▲ シリンジ(ガスの場合はガスタイトシリンジ、液体に対してはマイクロシリンジ)を用いることで、極微量

だけでなく、定容量サンプルガスを良好に分析できるようになった。

▲ サンプルガスの連続供給に伴う連続測定、及び定量(微量)供給に伴うバッチ測定のうちからいずれかを選択可能となる便利さが得られた。

▲ 供給空間を加熱手段で加熱することにより、気化促進機能や吸着したコンタミの除去機能が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】質量分析装置の機能構造を示すブロック図である。

【図2】シリンジによる定量(微量)供給の場合の分析手順を示すフロー図である。

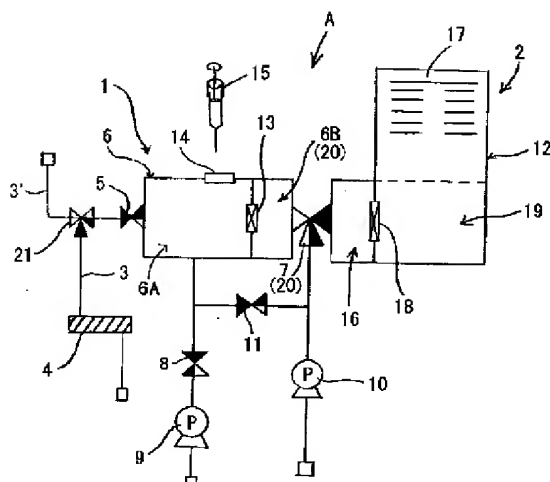
【図3】連続供給の場合の分析手順を示すフロー図である。

【図4】従来の質量分析装置におけるサンプルガスの導入部を示す構造図である。

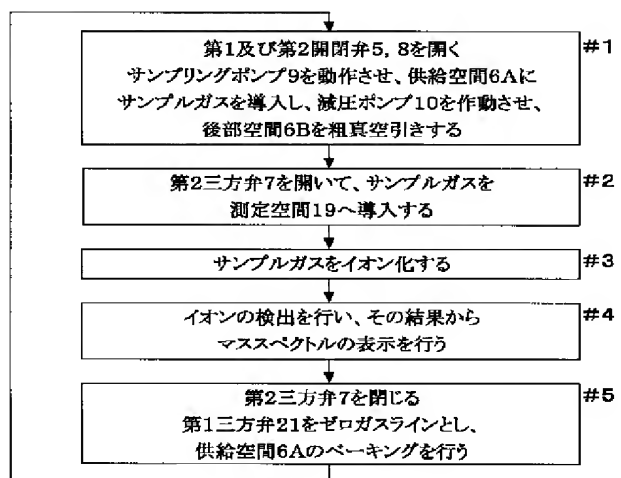
【符号の説明】

3	ゼロガス供給ライン
3'	サンプルガス供給ライン
5	開閉弁
6A	供給空間、セル室
9	サンプリング手段
10	減圧手段
13	第1メンブレン
14	セパタム
17	分析計
18	第2メンブレン
19	測定空間
20	減圧ガス移送空間
22	加熱手段

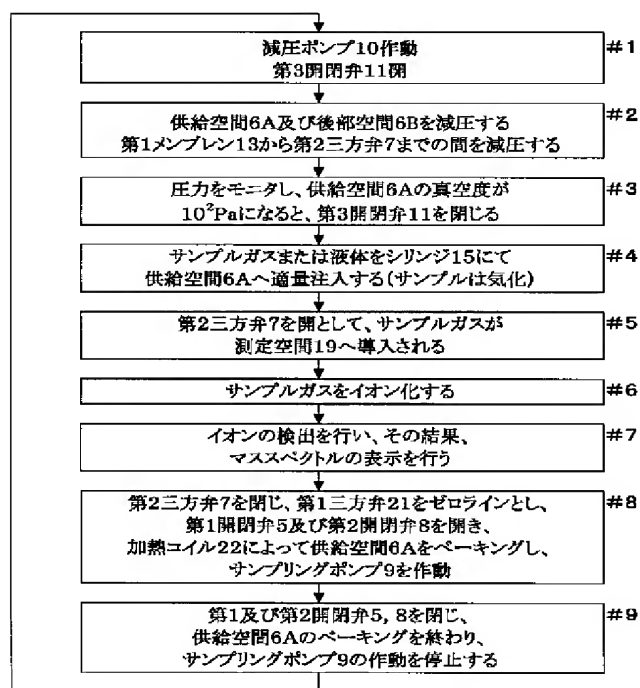
【図1】



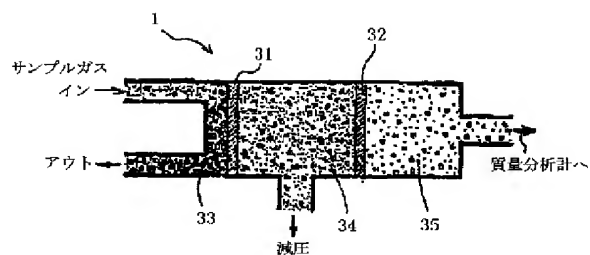
【図3】



【図2】



【図4】



PAT-NO: JP02002357593A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002357593 A
TITLE: GAS ANALYZER
PUBN-DATE: December 13, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ARITA, YOSHIHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HORIBA LTD	N/A

APPL-NO: JP2001163785
APPL-DATE: May 31, 2001

INT-CL (IPC): G01N027/62 , G01N001/00 ,
G01N001/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique by which a sample gas inlet section can be realized for enabling a gas analyzer utilizing membranes to satisfactorily analyze a sample gas, even if the quantity of the gas is very small.

SOLUTION: The gas analyzer is provided with a supply space 6A connected to a continuous sample gas supply line 3' via a stop valve 5, a pressure-

reduced gas transfer space 30 connected to the space 6A via a first membrane 13, and a measurement space 19 connected to the space 20 via a second membrane 18. The analyzer is also provided with a mass spectrometer 17 for analyzing the gas in the measurement space 19. The supply space 6A is constituted in a cell chamber, that is provided with a septum 14 and can freely produce an airtight state. In addition, a sampling pump 9, which enables the sample gas to be introduced into the cell chamber 6A and a pressure-reducing pump 10 which can freely reduce the pressure in the chamber 6A are installed to the chamber 6A.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO